

540992

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/061925 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01L 21/304
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016813
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
10-2002-0087934
2002 年 12 月 31 日 (31.12.2002) KR
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
住友シリコン株式会社 (SUMITOMO MITSUBISHI

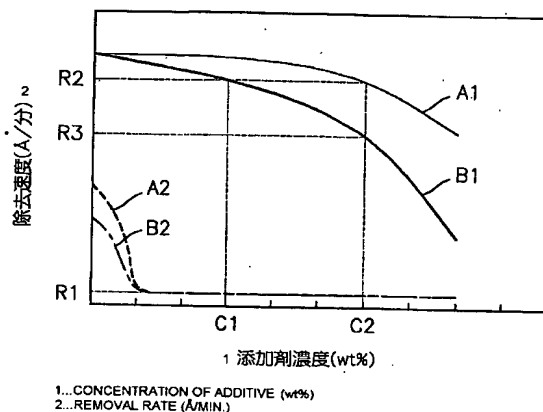
SILICON CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8634 東京
都 港区 芝浦一丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP). 学校法人漢
陽学院 (HANYANG HAK WON CO., LTD.) [KR/KR];
ソウル特別市 城東区杏堂 1 洞 1 7 番地 Seoul (KR).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 朴 在 勤
(PARK, Jea Gun) [KR/KR]; 京畿道 城南市盆唐区九美
洞 2 1 1 番地 ムジゲマウル建築アパート 1 0 0 3 棟
1 9 0 1 号 Seongnam (KR). 白 雲 揆 (PAIK, Un Gyu)
[KR/KR]; ソウル特別市 江南区大峙洞 5 0 6 番地
鮮京アパート 1 0 棟 8 0 3 号 Seoul (KR). 朴 珍 享
(PARK, Jin Hyung) [KR/KR]; 蔚山広域市 蔚州郡彦
陽邑於音里 4 7 7-9 番地 Ulsan (KR). 加藤 健 夫
(KATO, Takeo) [JP/KR]; ソウル特別市 城東区金湖

[続葉有]

(54) Title: SLURRY COMPOSITION FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING, METHOD FOR PLANARIZATION OF SURFACE OF SEMICONDUCTOR ELEMENT USING THE SAME, AND METHOD FOR CONTROLLING SELECTION RATIO OF SLURRY COMPOSITION

(54) 発明の名称: 化学的機械研磨用スラリー組成物、これを利用した半導体素子の表面平坦化方法及びスラリー組成物の選択比制御方法



(57) Abstract: A method for controlling the selection ratio of a slurry composition for chemical mechanical polishing wherein an oxide layer is rather selectively polished and removed to a nitride layer, characterized in that the slurry composition comprises ceria polishing particles, a dispersing agent and an anionic additive, and the method comprises a step of determining a selection ratio of the polishing rate for the oxide layer to that for the nitride layer, while changing the concentration of the anionic additive, and a step of controlling the selection ratio of the slurry composition through adding the anionic additive having a concentration such that provides a desired selection ratio of the slurry composition, based on the selection ratio of polishing rates determined above. The method allows, in a slurry composition for chemical mechanical polishing, the selection ratio of the polishing and removing rate for an oxide layer to that for a nitride layer to be arbitrarily controlled, through the determination of the dependence of the polishing and removal rate on the concentration of an additive and the size of a polishing material.

(57) 要約: 化学的機械研磨用スラリー組成物において、添加剤の濃度と研磨剤の大きさに対する研磨除去速度の依存関係を究明して、窒化物層に対する酸化物層の除去速度選択比を任意に制御することができるスラリー組成物の選択比制御方法が開示される。本発明の選択比制御方法は、窒化物層に対して酸化物層を選択的に研磨して、除去するための化学的機械研磨用スラリー組成物の選択比制御方法において、前記

[続葉有]

WO 2004/061925 A1



洞 1 街 6 3 3 番 地 碧 山 ア パ ー ト 3 0 5 棟 1 0 4 号
Seoul (KR).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒
104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

スラリー組成物はセリア研磨粒子、分散剤及び陰イオン性添加剤を含み、前記スラリー組成物において前記陰イオン性添加剤の濃度を変化させながら前記窒化物層に対する前記酸化物層の研磨速度の選択比を確認する段階、及び前記確認された研磨速度の選択比を基準として、前記スラリー組成物の希望とする選択比に該当するように前記陰イオン性添加剤の濃度を添加することにより前記スラリー組成物の選択比を制御する段階を含む。

明 細 書

5 化学的機械研磨用スラリー組成物、これを利用した半導体素子の表面平坦化方法及びスラリー組成物の選択比制御方法

技術分野

10 本発明は、化学的機械研磨用スラリー組成物に関し、より詳細には、窒化物層に対する酸化物層の研磨速度選択比が大きいセリアスラリー組成物と、これを利用した半導体素子の表面平坦化方法及びスラリー組成物の選択比を制御する方法に関する。

15 本出願は、韓国特許出願番号第10-2002-0087934号を基礎としており、その内容をここに組み込む。

背景技術

20 化学的機械研磨(Chemical Mechanical Polishing ; CMP)は、加圧されたウェーハと研磨パッドとの間に存在する研磨剤による機械的な加工と、スラリーの化学薬品による化学的エッチングとが同時に起きる半導体加工技術の一分野であって、1980年代末に米国のIBM社で開発されて以来、下記のサブミクロンスケールの半導体チップの製造において広域平坦化(Global Planarization)技術の必須工程を占めている。

25 CMP工程においてウェーハはパッドとスラリーにより研磨され、パッドが取付けられた研磨テーブルは単純な回転運動をし、ヘッド部は研磨テーブルと反対方向の回転運動を行いながら一定圧力で加圧する。ウェーハは真空によりヘッド部に装着され、ヘッド部の自重と印加される加圧力によりウェーハ表面とパッドは

接触するようになり、この接触面の間の微細な隙間へ加工液であるスラリーが流動し、スラリー内部にある研磨粒子とパッド表面の各突起とにより機械的除去作用がなされ、同時にスラリー内の化学成分により化学的除去作用がなされる。CMP工程においてパッドとウェーハの間の加圧力によりウェーハの表面突出部の上部から接触がなされ、この部分に圧力が集中して相対的に高い表面除去速度を有するようになり、加工が進行していく程にこのような突出部は徐々に少なくなつて広域平坦化がなされる。

スラリー組成物の種類は、研磨される対象の種類に伴い、大きくオキサイド用スラリー、金属用スラリー、ポリシリコン用スラリーに区分される。オキサイド用スラリーは、層間絶縁膜及びSTI (Shallow Trench Isolation) 工程に使用されるシリコン酸化物層 (SiO_2 Layer) を研磨する際に使用されるスラリーであって、大きく研磨剤粒子、脱イオン水、pH安定剤及び界面活性剤等の成分から構成される。このうち研磨剤粒子は、研磨機械から圧力を受けて機械的に表面を研磨する作用をするもので、主にシリカ (SiO_2)、セリア (CeO_2)、アルミナ (Al_2O_3) 等が使用される。

特に、セリアスラリーはSTI工程においてシリコン酸化物層を研磨するために広く使用されており、その際に研磨ストッパ層としてシリコン窒化物層が主に使用されている。一般的に、窒化物層に対する酸化物層の研磨速度選択比を向上させるために添加剤がセリアスラリーへ添加されることもあるが、この場合には窒化物層除去速度だけでなく酸化物層除去速度も減少して実質的に選択比が向上せず、セリアスラリーの研磨剤は通常的にシリカスラリーの研磨剤よりも大きいため、ウェーハ表面にスクラッチを誘発させる問題がある。

一方、窒化物層に対する酸化物層の研磨速度選択比が小さい場合は、隣接した窒化物層パターンの損失により酸化物層が過剰除去されるディッシング (dishing) 現象が発生し、均一な表面平坦化を達成することができないという問題がある。

発明の開示

本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決するためのものであって、化学的機械研磨用スラリー組成物において、添加剤の濃度と研磨剤のサイズ(大きさ)に対する研磨除去速度の依存関係を究明して、セリア研磨剤を使用しても十分な酸化物層除去速度を実現することができる化学的機械研磨用スラリー組成物を提供することにある。

10 本発明の別の目的は、前記本発明のスラリー組成物を使用して半導体素子の表面を平坦化する方法を提供することにある。

本発明のまた別の目的は、使用者の意図に従って本発明のスラリー組成物の除去速度選択比を制御することができるスラリー組成物の選択比制御方法を提供することにある。

前記目的を達成するための本発明に係るスラリー組成物は、窒化物層に対して酸化物層を選択的に研磨して除去するための化学的機械研磨用スラリー組成物であって、セリア研磨粒子、分散剤及び陰イオン性添加剤を含み、前記窒化物層に対する前記酸化物層の研磨速度の選択比が40:1以上となるように、前記陰イオン性添加剤の濃度が制御されて添加されることを特徴とする。

前記セリア研磨粒子は、多結晶粒子であるものが、除去速度選択比の向上の面から望ましい。また前記陰イオン性添加剤は、例えば水溶性ポリアクリル酸(polyacrylic acid)又は水溶性ポリカルボキシレート(polycarboxylate)を使用することができ、前記陰イオン性添加剤の濃度は全体のスラリー組成物に対して0.1乃至0.6重量%となるものが、向上した選択比を得ることができるという点から望ましい。

前記本発明の他の目的を達成するための本発明に係る半導体素子の表面平坦化方法は、表面に段差が形成されていて、前記段差の上位側表面に少なくとも窒化物層が形成された半導体基板を準備する段階と、前記段差を埋めながら前記半導体基板の表面を平坦化するための酸化物層を、前記窒化物層の表面上へ所定の厚みが維持されるように蒸着する段階と、前記窒化物層の表面が露出するように前記酸化物層を化学的機械研磨工程により除去する段階で、前記化学的機械研磨工程では、セリア研磨粒子、分散剤及び陰イオン性添加剤を含み、前記窒化物層に対する前記酸化物層の研磨速度の選択比が40:1以上となるように、前記陰イオン性添加剤の濃度が制御されて添加されたスラリー組成物を使用することを特徴とする。

前記段差は、前記半導体基板の表面に形成されたトレンチ領域でもあり得るし、片側が突出部でそれに接する部分が凹溝部である形態でもあり得る。一方、前記酸化物層はシリコン酸化物層で、前記窒化物層はシリコン窒化物層であり得る。

一方、化学的機械研磨工程において、前記窒化物層の表面が露出される前までシリカスラリーを使用して、一定の厚みに前記酸化物層を化学的機械研磨工程により除去する段階を更に含むこともあり得る。

20

一方、本発明に係る更に他の目的を達成するための本発明に係るスラリー組成物の選択比制御方法は、窒化物層に対して酸化物層を選択的に研磨して除去するための化学的機械研磨用スラリー組成物の選択比制御方法において、前記スラリー組成物はセリア研磨粒子、分散剤及び陰イオン性添加剤を含み、前記スラリー組成物において前記陰イオン性添加剤の濃度を変化させながら前記窒化物層に対する前記酸化物層の研磨速度の選択比を確認する段階、及び前記確認された研磨速度の選択比を基準として、前記スラリー組成物の希望とする選択比に該当するように前記陰イオン性添加剤の濃度を添加することにより前記スラリー組成物の選択比を制御する段階を有する。

25

本発明によれば、セリアスラリーにおいて陰イオン性添加剤を一定の制御された範囲内で添加することにより、窒化物層に対する酸化物層の研磨速度選択比を向上させることができ、添加剤の濃度を変化させてスラリー組成物の研磨速度選択比を希望に従って制御することができる。また本発明によれば、セリアスラリー組成物において研磨粒子が一定のサイズ以上の多結晶粒子であるものを使用することにより、窒化物層に対する酸化物層の研磨速度選択比を向上させることができる。

10 図面の簡単な説明

図1乃至図3は、本発明の一実施例に係る半導体素子の表面平坦化方法を説明するための工程断面図である。

図4は、本発明の一実施例に係る化学的機械研磨用スラリーにおいて、添加剤の濃度に従った酸化膜及び窒化膜の除去速度を示すグラフである。

図5は、本発明及び従来技術に係るセリアスラリーのゼータ電位の変化を示すグラフである。

図6は、pH7において添加剤濃度に従ったゼータ電位の変化を示したグラフである。

図7は、凝集された粒子サイズの分布に対する本発明の添加剤の効果を示すグラフである。

図8は、本発明に係るスラリー組成物において、研磨剤の選択的コーティング関係を図式的に示した概略図である。

図9A及び図9Bは、本発明に係るスラリー組成物において、セリア研磨剤と酸化膜間の接触可能性を図式的に表す図面である。

図10A及び図10Bは、本発明に係るスラリー組成物において、セリア研磨剤と窒化膜間の接触可能性を図式的に表す図面である。

図11A及び図11Bは、本発明に係るスラリー組成物A及びBに対するTEM写真(暗モード)である。

図12A及び図12Bは、本発明に係るスラリー組成物A及びBに対するTEM写真(明モード)である。

図13は、本発明に係るスラリー組成物A及びBについて、添加剤濃度に従った酸化膜の除去速度を示したグラフである。

5 図14は、本発明に係るスラリー組成物A及びBについて、添加剤濃度に従った窒化膜の除去速度を示したグラフである。

図15は、本発明に係るスラリー組成物A及びBについて、添加剤濃度に従ったゼータ電位の変化を示したグラフである。

10 図16は、本発明に係るスラリー組成物A及びBについて、添加剤濃度に従った平均粒子サイズを示したグラフである。

図17は、本発明に係るスラリー組成物において、酸化膜と窒化膜間の選択比を制御する方法を説明するための概略的なグラフである。

図18は、本発明に係るスラリー組成物において、研磨剤粒子のサイズに従った酸化物層の除去速度を測定して示したグラフである。

15 図19は、本発明に係るスラリー組成物において、研磨剤粒子のサイズに従った窒化物層の除去速度を測定して示したグラフである。

図20は、本発明に係るスラリー組成物において、研磨剤粒子のサイズに従った被エッチング物質層の添加剤濃度に従った除去速度をモデリングした図面である。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、添付された各図面を参照しながら、本発明に係る好適な各実施例を詳細に説明する。これら各実施例は、本発明を限定するものではなく、本発明の具体的な実施例として、本発明の思想を当業者が容易に理解することができるように単に例示したものに過ぎない。

25

図1乃至図3は、本発明の一実施例に係る半導体素子の表面平坦化方法が適用さ

れるSTI(Shallow Trench Isolation)工程を説明するための工程断面図である。

図1を参照すると、例えばシリコン単結晶からなる基板(10)上に、シリコン酸化物(SiO_2)からなるパッド層(12)及びシリコン窒化物(Si_3N_4)からなる窒化物層(14)を形成した後、素子活性領域間を電氣的に分離するためのトレンチ領域(16)を定義するフォトレジストパターン(図示せず)を形成し、これをエッチングマスクとして前記窒化物層(14)をエッチングし、これをエッチングマスクとして前記パッド層(12)及び基板(10)を所定深さだけエッチングしてトレンチ領域(16)を形成する。続いて、前記トレンチ領域(16)をギャップフィル(gap fill)し、前記窒化物層(14)の表面から一定の高さ以上となるようにシリコン酸化物からなる酸化物層(18a)を蒸着させる。

引き続き図2を参照すると、前記酸化物層(18a)に対し、シリカスラリー組成物を使用して1次化学的機械研磨工程を遂行する。シリカ系スラリーを使用するのは、一般的にシリカスラリーの研磨剤がセリアスラリーの研磨剤より小さいため、表面の凹凸部が存在する酸化物層(18a)に対して研磨効率が低いからである。

継続して図3を参照すると、窒化物層(14)の表面が露出されるまで、図2において窒化物層(14)上に残留する酸化物層(18b)に対して2次化学的機械研磨工程を遂行し、トレンチ領域(16)内にだけ酸化物層(18c)が埋められるようにする。2次化学的機械研磨工程では、本発明に係るセリアスラリーが使用される。

前記2次化学的機械研磨工程では、窒化物層(14)が酸化物層(18c)に対する研磨ストッパ層の役割をするため、これら両者間の研磨速度の選択比が高くなければならない。もしも、窒化物層(14)と酸化物層(18c)間の研磨速度選択比が小さいと、研磨工程にわたって窒化物層(14)の研磨と共に酸化物層(18c)が更に研磨されるディッシング現象が発生するため、表面平坦化が均一になされ得ない。

STI CMP工程において使用されるスラリーでは、酸化物層と窒化物層の間の除去速度選択比は、STI工程マージンと究極的には収率を決定する重要なファクタとなる。酸化物層の研磨において広く使用されるシリカスラリーと比較して、セリアスラリーは、研磨除去速度の選択比が大きい、研磨剤のサイズが大きいためウェーハにスクラッチを発生させ易い。

ここで本発明者達は、窒化物層に対する酸化物層の研磨除去速度の選択比が大きい化学的機械研磨用スラリー組成物を製造して、これらスラリー組成物において添加剤の濃度変化と研磨剤のサイズ(大きさ)に従った研磨除去速度の選択比の変化を調べるために、次のような実験及び測定を行った。

まず、8" シリコンウェーハを準備した。酸化膜として化学気相蒸着法によりPE TEOS (Plasma Enhanced Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate) 膜を形成し、窒化膜を低圧化学気相蒸着 (LPCVD) 法により形成し、各々その厚みが7000 Å 及び1500 Å となるようにした。これら酸化膜及び窒化膜に対する研磨は、単一研磨ヘッドと研磨プラテンを有するStrasbaugh 6ECを使用した。パッドとしてはRodel社のIC1000/Su baIVパッドを使用し、下降力 (Down force) として印加された研磨圧力は4psi (pounds per square inch) であり、バック圧力 (backpressure) は0とした。ヘッドとテーブルの回転速度は70rpmとし、パッドとウェーハの間の相対速度は250fpm (feet per minute) とした。スラリー流量は100cm³/minとし、研磨時間は30秒とした。各研磨工程前に、ダイヤモンドドレッサでエクスシチュ (ex-situ) コンディショニングを行い、CMP前後膜の厚みはNANOメトリクス社のナノスペック (Nanospec) 180で測定した。

本発明に係るスラリー組成物としてセリアスラリーの選択比を向上させるため、商業的に販売されるセリアスラリーに対して陰イオン性添加剤を添加した。本発明では、水溶性ポリアクリル酸を含んだ多様な種類の陰イオン性有機添加剤を使用することができるが、本実施例では水溶性ポリカルボキシレートを使用し、ポリカルボキシレートが添加されたスラリーを脱イオン水で希釈させ、セリ

ア研磨剤の固体含量(solid loading)が1重量%となるようにした。セリアスラリーの水素イオン指数(pH)は7.1であった。

サスペンションの電気力学的挙動は、メテックアプライドサイエンス (Metec Applied Science) のESA-8000で観察し、セリア研磨剤、酸化膜及び窒化膜表面のゼータ電位は大塚電子株式会社のELS-800で測定した。これ以外にも、TEM及びSEMを利用した高解像度の写真を撮り、研磨剤のX線回折も測定した。

セリア研磨剤に対するTEM及びSEM写真によれば、セリア研磨剤は、ヒュームシリカ (fumed silica) 研磨剤が一般的に球形であるのに比べて、多面体形状をしている。多面体形状は、球形を呈するヒュームシリカ研磨剤が点接触 (point contact) するのに比べ、面接触 (plane-contact) を可能にするため、潜在的に除去速度を加速化させ得るようにしてくれる。TEM写真から、セリア研磨剤の1次粒子サイズは20乃至50nm程度であり、SEM写真から、セリア研磨剤の2次粒子サイズは400nm程度と表れた。また、TEMイメージにおいてブラッグ回折 (Bragg diffraction) に起因したコントラストは、シリカ研磨剤が非晶質構造を有するのにならば、セリア研磨剤は結晶構造を有することを示しており、セリア研磨剤に対するX線回折プロファイルは、セリア研磨剤が CeO_2 のフルオライト (fluorite) 構造を有することを示す。

図4は、本発明の一実施例に係る化学的機械研磨用スラリーにおいて添加剤の濃度に従った酸化膜及び窒化膜の除去速度を測定して示したグラフである。

図4から、添加剤がないセリアスラリーの窒化物に対する酸化物の除去速度選択比は4.8であることを知ることができる。反面、図4に図示しなかったが、シリカスラリーの場合は、酸化物の除去速度と窒化物の除去速度が各々 $1879 \text{ \AA}/\text{min}$ と $467 \text{ \AA}/\text{min}$ で、その選択比が4.0であった。このような事実は、添加剤がない場合にはセリア研磨剤が選択比向上に大きく寄与し得ないことを示していると云える。一方、添加剤がない場合、セリアスラリーの除去速度がシリカスラリーに比

べて大きい理由は、セリアスラリーの面接触の可能性と、酸化物層とセリア研磨剤の間のCe-O-Si結合を有する直接的な化学反応に起因したものと判断される。

一方、図4から添加剤の濃度が増加する程に酸化物層の除去速度は漸進的に減少するのに比べ、窒化物層の除去速度は添加剤の濃度が10%付近(矢印付近)で急激に減少することを知ることができる。従って、添加剤の濃度が10%(即ち、0.1重量%)から60%(即ち、0.6重量%)の範囲内では、窒化物層に対する酸化物層の研磨除去速度選択比が、少なくとも40:1以上でとても好適に表れることを知ることができる。

図5は、セリアスラリーのゼータ電位の変化を測定して示したグラフである。図5において横軸はESA(Electrokinetic Sonic Amplitude)値であって、ゼータ電位と同一の信号を表す密接な関連がある測定値である。図5から、セリアスラリーへ、分散剤と本発明に係るポリカルボキシレート等の陰イオン性添加剤を入れた場合、ゼータ電位値は更にマイナスの値を有し、化学的機械研磨時の水素イオン指数が7であり、pH=7において添加剤の有無に従ってセリア研磨剤のゼータ電位は大きい差を示すことはできない。従って図4のように、添加剤の有無に伴って研磨除去速度の選択比に大きな差がでることを、ゼータ電位の差で説明することはできない。

図6は、pH7における添加剤濃度に従ったゼータ電位の変化を示したグラフである。図6において矢印で表示された部分は、図4において矢印で表示された部分に対応するところであって、窒化物層の除去速度が急激に変化する地点を示しているが、この濃度の周辺における研磨剤のゼータ電位値は、この地点における如何なる急激な臨界的意味も示すことはできない。従って窒化物層の除去速度は、研磨剤のゼータ電位では説明することができない。

図7は、凝集された粒子サイズ分布に対する本発明の添加剤の効果を示すグラフである。図7において、スラリー組成物の混合比は、研磨剤：添加剤：脱イ

オン水を示し、括弧内の数値は添加剤含有濃度(%)を示す。使用された添加剤は水溶性ポリアクリル酸であり、横軸は凝集された粒子の直径を示し、縦軸はこれらの分布を示すMDF (Mean Difference Fraction) 値を示す。図7から、添加剤濃度が20%から0%に希釈される間に凝集された研磨剤の粒子サイズは殆ど変わらないことを知ることができ、従って凝縮された研磨剤の粒子サイズの分布は、窒化物層に対する酸化膜層の高い選択比を説明することができない。

一方、本発明者達は、pH=7において、セリア研磨剤、酸化膜及び窒化膜の表面においてのゼータ電位を測定し、その結果は表1に示した。

種類	セリア研磨剤	酸化膜	窒化膜
ゼータ電位(mV)	~0	-40	+25

表1に示すように、セリア研磨剤の表面のゼータ電位は0の値を示し、酸化膜の表面はマイナスの値を示す反面、窒化膜はプラスの値を示すことを知ることができる。酸化膜と窒化膜の間のこのようなゼータ電位の差は、膜表面に対する陰イオン性添加剤の選択的コーティングを誘発するようになる。即ち、陰イオン性の添加剤とプラスのゼータ電位値を有する窒化膜の間に静電力が発生することにより、添加剤は酸化膜の表面よりも窒化膜の表面へより良くコーティングされる。

図8は、本発明に係るスラリー組成物において、添加剤と研磨剤との選択的コーティング関係を図式的に示した概略図である。

図8を参照すると、凹凸が形成された基板(50)のブロック部表面にシリコン窒化物層(52)が形成されており、これらの間のトレンチ領域内にはシリコン酸化膜層(54)が形成されている。シリコン窒化物層(52)の表面は、表1において示されるように、ゼータ電位がプラスの値を有するために陰イオン性添加剤(56)がシリコン酸化膜層(54)の表面においてより多くコーティングされ、このようなシリコン窒化物層(52)に対する陰イオン性添加剤(56)の選択的コーティングは、研磨剤

(58)の粒子が膜の表面と直接接触することを妨害する。これは、窒化物層の研磨除去速度を大変低くする要因となる。

図9A及び図9Bは、本発明に係るスラリー組成物においてセリア研磨剤と酸化膜間の接触可能性を図式的に示す図面であり、図9Aは添加剤の濃度が相対的に低い場合であり、図9Bは添加剤の濃度が相対的に高い場合である。

図9A及び図9Bを参照すると、酸化物層(60)の表面に、各々低濃度の陰イオン性添加剤の吸着により形成される相対的に低い有効厚み(effective thickness)「H1」を有する保護層(62a)と、高濃度の陰イオン性添加剤の吸着により形成される相対的に高い有効厚み「H2」を有する保護層(62b)が形成される。化学的機械研磨工程の間に、研磨パッドの運動により研磨剤(64)には、せん断応力(shear stress, 66)が印加されて、一定の力学的エネルギーを有するようになる。このような力学的エネルギーが保護層(62a、62b)を壊すのに充分であれば、研磨剤(64)は酸化物層(60)の表面へ到達して酸化物層(60)と直接的に化学的機械反応を引き起こす。添加剤の濃度が相対的に低い図9Aの場合、有効厚み「H1」が低いために研磨剤(64)と酸化物層(60)との接触の可能性が高く、従って酸化物層(60)の除去速度が大きくなり、添加剤の濃度が相対的に高い図9Bの場合、有効厚み「H2」が高いために研磨剤(64)と酸化物層(60)との接触の可能性が低く、従って酸化物層(60)の除去速度が小さくなる。

図10A及び図10Bは、本発明に係るスラリー組成物においてセリア研磨剤と窒化膜間の接触可能性を図式的に示す図面であり、図10Aは添加剤の濃度が相対的に低い場合であり、図10Bは添加剤の濃度が相対的に高い場合である。

図10A及び図10Bを参照すると、窒化物層(70)の表面に、各々低濃度の陰イオン性添加剤の吸着により形成される相対的に低い有効厚み(effective thickness)「H1」を有する保護層(72a)と、高濃度の陰イオン性添加剤の吸着により形成される相対的に高い有効厚み「H2」を有する保護層(72b)が形成される。前述したよう

に、化学的機械研磨工程の間に、研磨パッドの運動により研磨剤(64)にはせん断
応力(66)が印加されるが、酸化物層(60)に比べて窒化物層(70)の表面に形成され
る保護層(72a、72b)の各有効厚みが遙かに大きいため、添加剤の濃度が相対的に
低い図10Aの場合や添加剤の濃度が相対的に高い図10Bの場合、研磨剤(64)と窒化
5 物層(70)の接触可能性が何れも低く、従って窒化物層(70)の研磨除去速度が小さ
くなる。

一方、本発明者達は、研磨剤の粒子のサイズ(大きさ)が窒化物層に対する酸化
物層の研磨除去速度選択比に及ぼす影響を調べるため、次のような実験及び測定
10 を行った。

まず、二種類のセリア研磨剤を準備した。1つは、出発物質として炭酸セリウ
ム(cerium carbonate)を使用して固相置換反応法(solid-state displacement re
action method)により形成したセリア研磨剤であって、以下においてこのような
15 セリア研磨剤を含むスラリーを「スラリーA」と称する。もう1つは、出発物質とし
て硝酸セリウム(cerium nitrate)を使用して湿式化学沈殿法(wet chemical prec
ipitation method)により形成されたセリア研磨剤であって、以下においてこの
ようなセリア研磨剤を含むスラリーを「スラリーB」と称する。

20 2つのスラリーに対して選択比の改善効果を調べるため、陰イオン性添加剤で
ある水溶性ポリカルボキシレートを添加し、脱イオン水で希釈してセリア研磨剤
の固体含量が1重量%となるようにした。

図11A及び図11Bは、本発明に係るスラリー組成物A及びBに対するTEM写真(明視
25 野)である。図11A及び図11Bから、スラリーBは、その大きさが40乃至60nmの単結
晶粒子が集まって構成され、スラリーAは、その大きさが100nm以上となる粒界を
有する多結晶粒子から構成されていることを知ることができる。

図12A及び図12Bは、本発明に係るスラリー組成物A及びBに対するTEM写真(暗視

野)である。図12A及び図12Bから、スラリーBにおいて各粒子は不規則な結晶方向を示しているのに比べて、スラリーAにおいては多結晶の研磨剤が小さい粒界角を有する。これは、研磨工程の間に印加されたせん断応力により、スラリーB内の各研磨剤がスラリーAにおいてより小さい粒子になるものと考えられる。

5

図13は、本発明に係るスラリー組成物A及びBに対し、添加剤濃度に従った酸化膜の除去速度を示したグラフである。図13から、添加剤がない場合、スラリーBの酸化膜除去速度はスラリーAに比べて半分程度に過ぎない。スラリーAの場合は、添加剤の濃度が0.40重量%になるまで除去速度が殆ど減少しないが、スラリーBの場合は、添加剤の濃度が0.08重量%付近において急激に減少することを知ることができる。従って、粒子の大きさが選択比に大きな影響を及ぼすということを知ることができる。

10

図14は、本発明に係るスラリー組成物A及びBに対し、添加剤濃度に従った窒化膜の除去速度を示したグラフである。図14から、添加剤がない場合、スラリーA及びBの何れにおいても、窒化物層に対する酸化物層の除去速度比は5:1であって典型的なシリカスラリーと同じであるが、添加剤の濃度が増加すると、スラリーA及びBの何れにおいても窒化物層の除去速度は急激に減少し、約0.10重量%付近において殆ど飽和することを知ることができる。

15

20

図15は、本発明に係るスラリー組成物A及びBに対し、添加剤濃度に従った粒子のゼータ電位の変化を示したグラフである。図15から、スラリーA及びスラリーBにおいて、実験範囲内の何れの添加剤濃度においても、ゼータ電位値は殆ど差がないことを知ることができる。膜表面のゼータ電位は、粒子特性に独立的であるため、スラリーA及びBにおいて粒子と膜表面の間の静電的相互作用 (electrostatic interaction) は殆ど同じであると考えられる。従って、スラリーA及びBの除去速度の差は、正しくこのような静電気相互作用で説明することはできないものと考えられる。

25

図16は、本発明に係るスラリー組成物A及びBに対し、添加剤濃度に従った平均粒子サイズを示したグラフである。図16から、スラリーBの場合、測定された粒子サイズは約130乃至170nm程度であって、実験した添加剤の全濃度範囲において大きな変化を示さなかったが、スラリーAの場合、粒子サイズは150nmから300nm
5 まで添加剤の濃度増加に従って増加するようになる。図11Aと図11Bとを比較して、スラリーにおいて研磨剤は多少凝集されることを知ることができ、研磨の間にスラリーBにある研磨剤は、スラリーAにある研磨剤よりも小さい粒子に碎けるものと考えられる。

10 図18は、互いに異なる研磨剤粒子のサイズ(大きさ)を有する4種類のスラリー組成物A1、A2、A3及びA4に対して、添加剤の濃度に従った酸化物層の除去速度を測定したグラフであり、図19は窒化物層に対する除去速度を各々測定したグラフである。

15 スラリー組成物A1、A2、A3及びA4においては、全てが出発物質として炭酸セリウムを使用して固相置換反応法により形成したセリア研磨剤を使用し、研磨剤粒子のサイズはスラリーA1が約290nmであり、スラリーA2が約148nmであり、スラリーA3が約81.5nmであり、スラリーA4が約71.7nmである。研磨剤粒子のサイズは、機械的なミリング工程のミリング時間により制御することができる。

20

研磨剤の分散を安定させるために分散剤であるポリメタアクリルアンモニウム塩(poly-metha-acrylic ammonium salt)を使用し、陰イオン性有機添加剤としてポリアクリル酸を0、0.025、0.05、0.075、0.1、0.2、0.4、0.6及び0.8wt%の多様な濃度で添加した。脱イオン水で希釈させてセリア研磨剤の固体含量(solid l
25 oading)を1wt%とし、スラリーのpHを7に調整した。

図18を参照すると、研磨剤の粒子のサイズが小さい程に、酸化物層に対する除去速度が減少するだけでなく、研磨剤の粒子のサイズが小さい程に添加剤の濃度増加に従って除去速度が更に速く減少することを知ることができる。図19を参照

すると、やはり研磨剤のサイズが小さい程に、窒化物層に対する除去速度が減少するだけでなく、研磨剤のサイズが小さい程に添加剤の濃度増加に従って除去速度が更に速く減少することを知ることができる。図18及び図19を比較して見ると、添加剤が含まれていない場合、窒化物層に対する酸化物層の除去速度の選択比が約5:1程度であるが、添加剤の濃度が増加するに従って約70:1程度に増加され得ることをも知ることができる。

図20は、相対的に大きな研磨剤の粒子と相対的に小さい研磨剤の粒子を有するスラリーに対して、添加剤の濃度に従った除去速度を変化をモデリングして示した図面である。図面において、Xは相対的に大きい研磨剤の粒子の場合であり、Yは相対的に小さい研磨剤の粒子の場合を示す。相対的に低い添加剤濃度を有する(i)領域では、被研磨層の表面に吸着される添加剤による保護層の厚みが薄いため、大きい研磨剤の粒子だけでなく小さい研磨剤の粒子も表面に接近するのが容易で除去速度が大きくなる。相対的に中間の添加剤濃度を有する(ii)領域では、保護層の厚みが中間程度となり、大きい研磨剤の粒子は表面へ容易に接近することができるが、小さい研磨剤の粒子は表面へ接近することが容易でないため、大きい研磨剤の粒子の場合は除去速度が大きいが、小さい研磨剤の粒子の場合には除去速度がとても遅くなる。相対的に高い添加剤濃度を有する(iii)領域では、保護層の厚みがとても厚くなるから、小さい研磨剤の粒子だけでなく大きい研磨剤の粒子の場合も被研磨層の表面へ接近することが容易でないため、全ての除去速度が低くなると見ることができる。

以上のことから、窒化物層に対する酸化物層の除去速度選択比を制御するための添加剤がスラリーへ添加されない場合には、大きい研磨剤の粒子と小さい研磨剤の粒子の何れもが、酸化物層及び窒化物層の表面と直接的に接触して表面の研磨除去に寄与する。しかしながら、添加剤の濃度が増加する程に膜表面に吸着される添加剤の量が多くなり、この際に小さい研磨剤の粒子は、大きい研磨剤の粒子の場合に比べて膜表面に接近するのが難しくなる。一方、同一の添加剤濃度において、窒化膜に対する吸着量が酸化膜の場合より大きいため、いくら大きい研

磨剤の粒子であっても膜表面へ接近するのが難しくなる。

5 以上の各結果から、本発明に係るスラリー組成物において、窒化物層に対する酸化物層の研磨除去速度選択比を、作業者の希望に従って最適化された条件で適切に制御して使用することができる。

10 図17は、本発明に係るスラリー組成物において、酸化膜と窒化膜間の選択比を制御する方法を説明するための概略的なグラフである。図17においてA1は、添加剤の濃度変化に従って基準スラリーの酸化膜層に対する研磨除去速度の変化を示し、B1は、作業者が使用しようとする比較スラリーの酸化物層に対する研磨除去速度の変化を示したものである。またA2は、基準スラリーの窒化物層に対する研磨除去速度の変化を示したものであり、B2は、比較スラリーの窒化物層に対する研磨除去速度の変化を示したものである。

15 図17から、窒化物層に対する酸化物層の研磨除去速度の選択比は、同一の添加剤濃度下において、窒化物層の除去速度に対する酸化物層の除去速度比を示した。従って、添加剤濃度がC2である場合、基準スラリーの選択比は $R2/R1$ であり、比較スラリーの選択比は $R3/R1$ である。この場合、作業者が比較スラリーを使用しながら前記基準スラリーにおいてと同一の選択比を得ようとする場合には、比較スラリーに対して添加剤の濃度をC2からC1へ変更すれば同一の選択比を得ることができるようになる。このような方法により、スラリーの選択比を添加剤の濃度だけをもって希望とする値で簡単に制御することができる。

20 一方、前述した図18乃至図20から、研磨剤の粒子のサイズ(大きさ)と添加剤の濃度とを適切に選択することにより、希望とする除去速度の選択比を制御することができることは勿論である。

以上の各実施例に対して詳述したが、本発明は、添付される特許請求の範囲の技術的思想の範囲内において、多様な変形実施が可能であることは勿論である。

産業上の利用可能性

- 5 本発明によれば、セリアスラリーにおいて陰イオン性添加剤を一定の制御された範囲内において添加することにより、窒化物層に対する酸化物層の研磨速度選択比を向上させることができ、添加剤の濃度を変化させてスラリー組成物の研磨速度選択比を希望に従って制御することができる。また、本発明によれば、セリアスラリー組成物において、研磨粒子のサイズ(大きさ)を一定の範囲内で制御する
- 10 ことにより、窒化物層に対する酸化物層の研磨速度選択比を向上させたり、一定の範囲の希望とする選択比を得ることができる。従って、酸化物層に対するデイスシング現象が防止され、表面平坦化が均一になされて半導体素子の信頼性が向上する。

請求の範囲

1. 窒化物層に対して酸化物層を選択的に研磨して除去するための化学的機械研磨用スラリー組成物であって、セリア研磨粒子、分散剤及び陰イオン性添加剤
5 を含み、前記窒化物層に対する前記酸化物層の研磨速度の選択比が40:1以上となるように、前記陰イオン性添加剤の濃度が制御されて添加されたことを特徴とする化学的機械研磨用スラリー組成物。

2. 前記セリア研磨粒子は、その大きさが一定の範囲内で制御されたものであることを特徴とする請求項1に記載の化学的機械研磨用スラリー組成物。
10

3. 前記セリア研磨粒子は多結晶粒子であることを特徴とする請求項1に記載の化学的機械研磨用スラリー組成物。

4. 前記陰イオン性添加剤は、水溶性ポリアクリル酸 (polyacrylic acid) 又は水溶性ポリカルボキシレート (polycarboxylate) であることを特徴とする請求項1
15 に記載の化学的機械研磨用スラリー組成物。

5. 前記陰イオン性添加剤の濃度は、全体スラリー組成物に対して0.1乃至0.6
20 重量%となることを特徴とする請求項1に記載の化学的機械研磨用スラリー組成物。

6. 表面に段差が形成されていて、前記段差の上位側表面に少なくとも窒化物層が形成された半導体基板を準備する段階と、

25 前記段差を埋めながら前記半導体基板の表面を平坦化するための酸化物層を、前記窒化物層の表面上へ所定の厚みが維持されるように蒸着する段階と、

前記窒化物層の表面が露出するように前記酸化物層を化学的機械研磨工程により除去する段階で、前記化学的機械研磨工程では、セリア研磨粒子、分散剤及び陰イオン性添加剤を含み、前記窒化物層に対する前記酸化物層の研磨速度の選択

比が40:1以上となるように、前記陰イオン性添加剤の濃度が制御されて添加されたスラリー組成物を使用することを特徴とする半導体素子の表面平坦化方法。

7. 前記段差は、前記半導体基板の表面に形成されたトレンチ領域であることを特徴とする請求項6に記載の半導体素子の表面平坦化方法。

8. 前記窒化物層の表面が露出する前まで、シリカスラリーを使用して前記酸化物層を化学的機械研磨工程により除去する段階を更に有することを特徴とする請求項6に記載の半導体素子の表面平坦化方法。

9. 前記セリア研磨粒子は多結晶粒子であることを特徴とする請求項6に記載の半導体素子の表面平坦化方法。

10. 前記陰イオン性添加剤は、水溶性ポリアクリル酸 (polyacrylic acid) 又は水溶性ポリカルボキシレート (polycarboxylate) であることを特徴とする請求項6に記載の半導体素子の表面平坦化方法。

11. 前記陰イオン性添加剤の濃度は、全体スラリー組成物に対して0.1乃至0.6重量%となることを特徴とする請求項6に記載の半導体素子の表面平坦化方法。

12. 前記酸化物層はシリコン酸化物層であり、前記窒化物層はシリコン窒化物層であることを特徴とする請求項6に記載の半導体素子の表面平坦化方法。

13. 窒化物層に対して酸化物層を選択的に研磨して除去するための化学的機械研磨用スラリー組成物の選択比制御方法において、

前記スラリー組成物は、セリア研磨粒子、分散剤及び陰イオン性添加剤を含み、前記スラリー組成物において前記陰イオン性添加剤の濃度を変化させながら前記窒化物層に対する前記酸化物層の研磨速度の選択比を確認する段階と、

前記確認された研磨速度の選択比を基準として、前記スラリー組成物の希望とする選択比に該当するように前記陰イオン性添加剤の濃度を添加することにより、前記スラリー組成物の選択比を制御する段階とを含むことを特徴とする化学的機械研磨用スラリー組成物の選択比制御方法。

5

14. 前記スラリー組成物において、前記セリア研磨粒子の大きさを変化させながら、前記窒化物層に対する前記酸化物層の研磨速度の選択比を確認する段階を更に含むことを特徴とする請求項13に記載の化学的機械研磨用スラリー組成物の選択比制御方法。

10

15. 前記セリア研磨粒子は多結晶粒子であることを特徴とする請求項13に記載の化学的機械研磨用スラリー組成物の選択比制御方法。

16. 前記陰イオン性添加剤は、水溶性ポリアクリル酸(polyacrylic acid)又は水溶性ポリカルボキシレート(polycarboxylate)であることを特徴とする請求項13に記載の化学的機械研磨用スラリー組成物の選択比制御方法。

17. 前記陰イオン性添加剤の濃度は、全体スラリー組成物に対して0.1乃至0.6重量%となることを特徴とする請求項13に記載の化学的機械研磨用スラリー組成物の選択比制御方法。

20

1/10

図 1

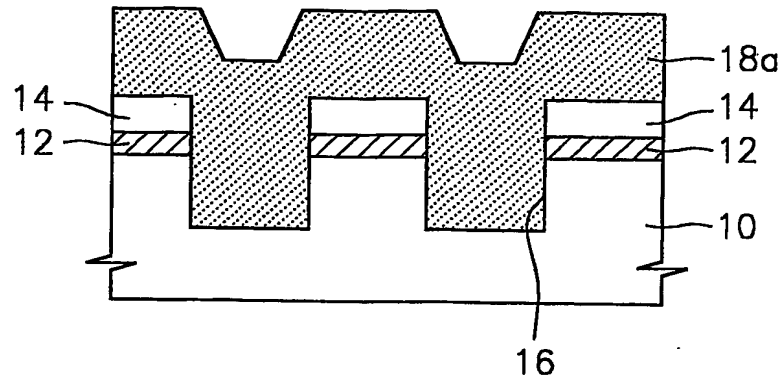


図 2

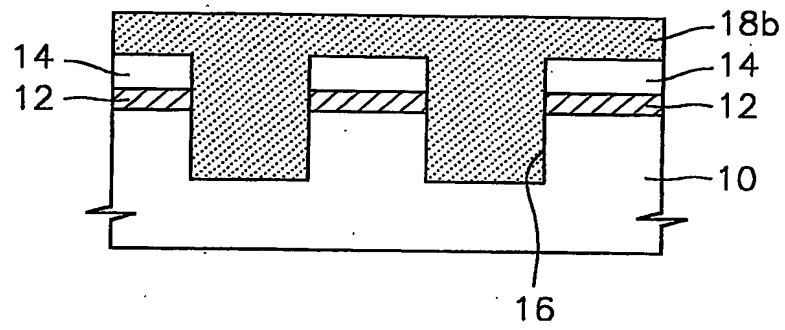
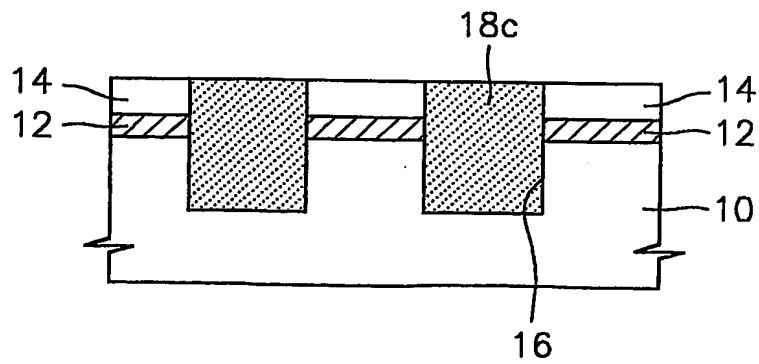


図 3



2/10

図 4

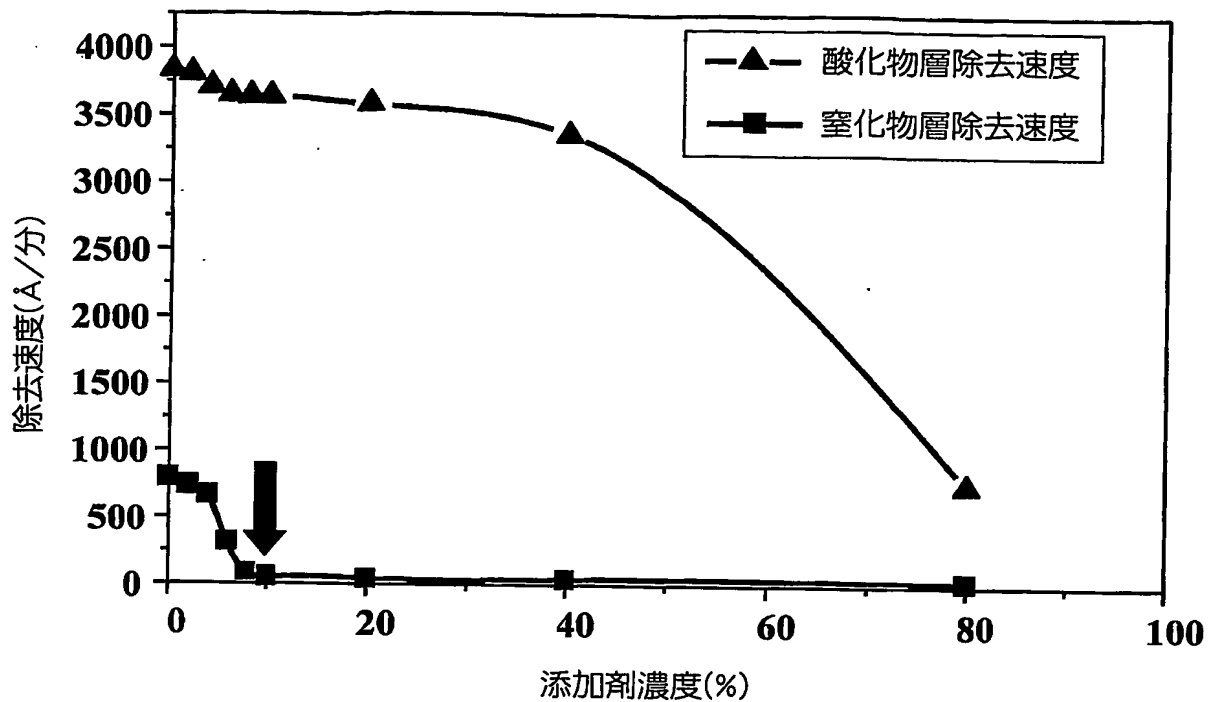
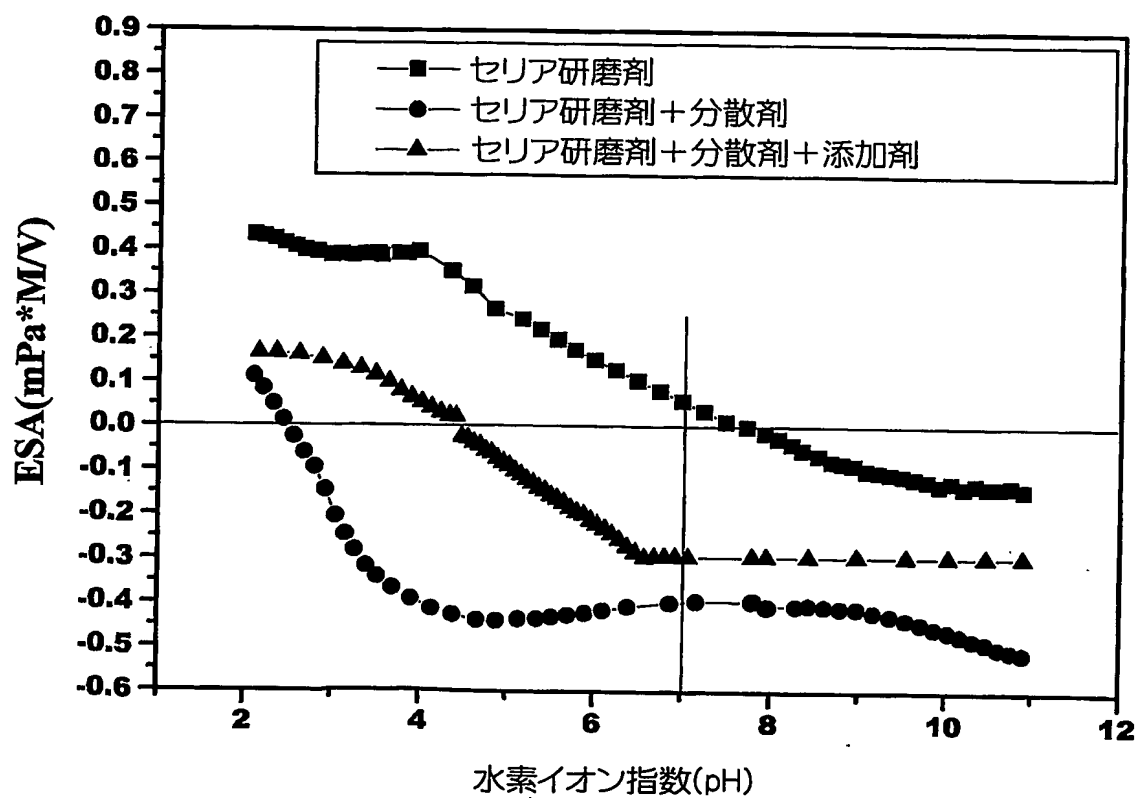


図 5



3/10

図 6

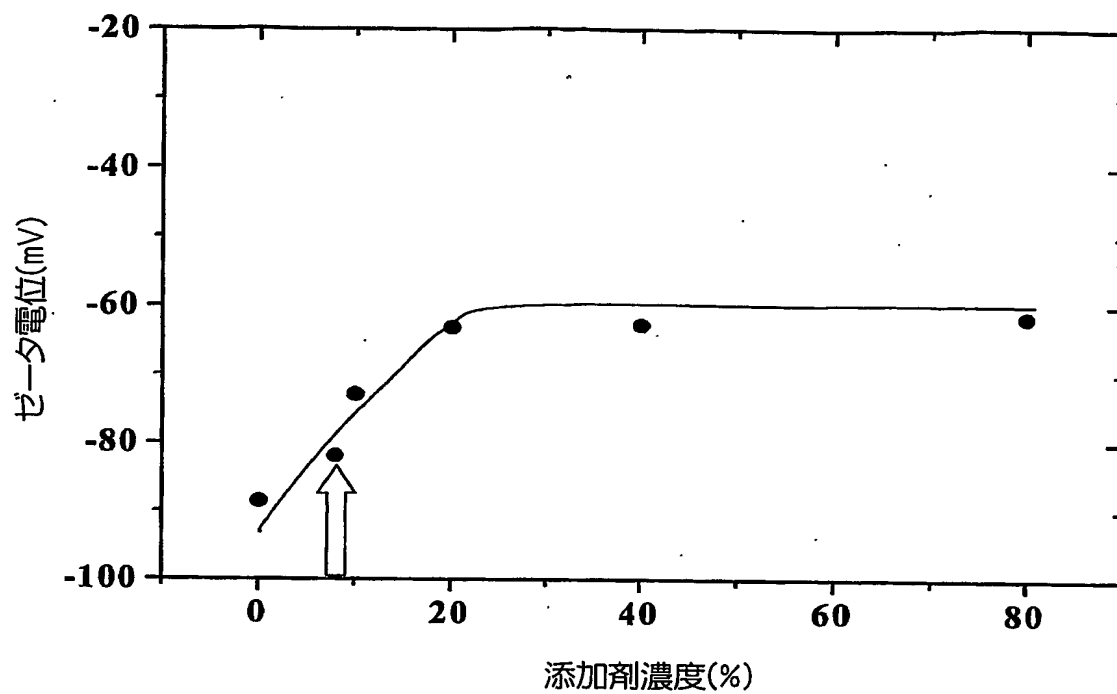
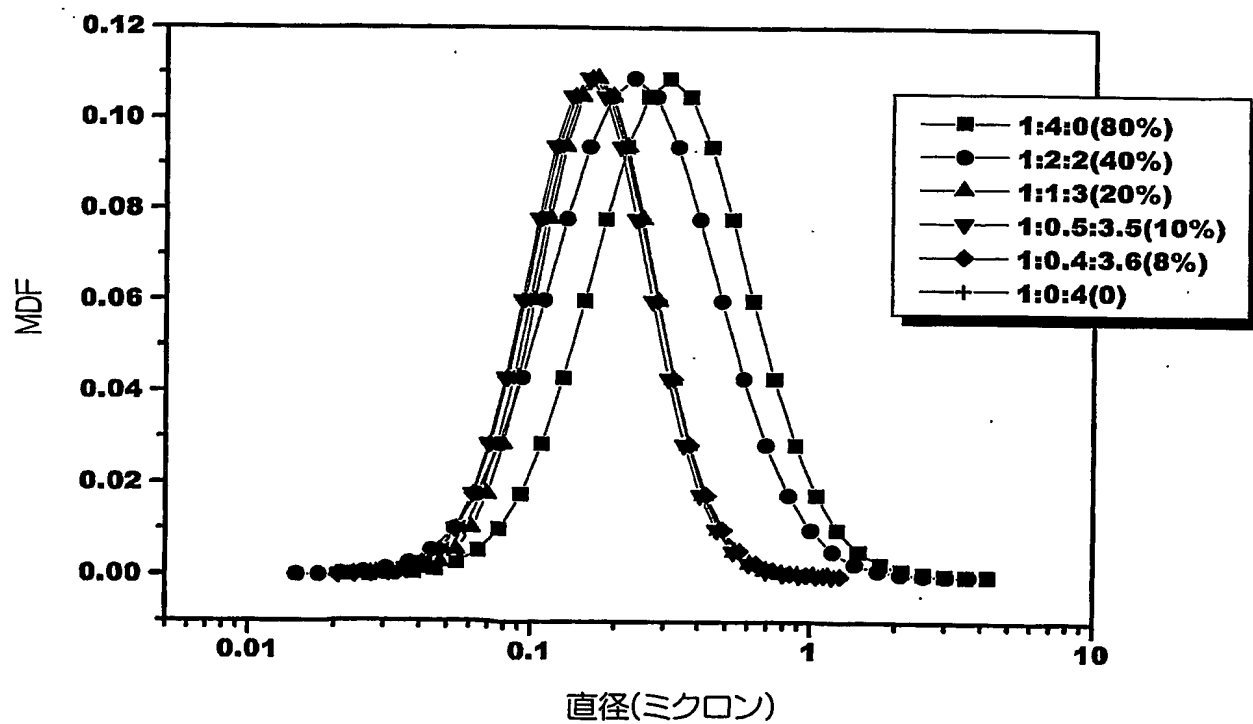


図 7



4/10

図 8

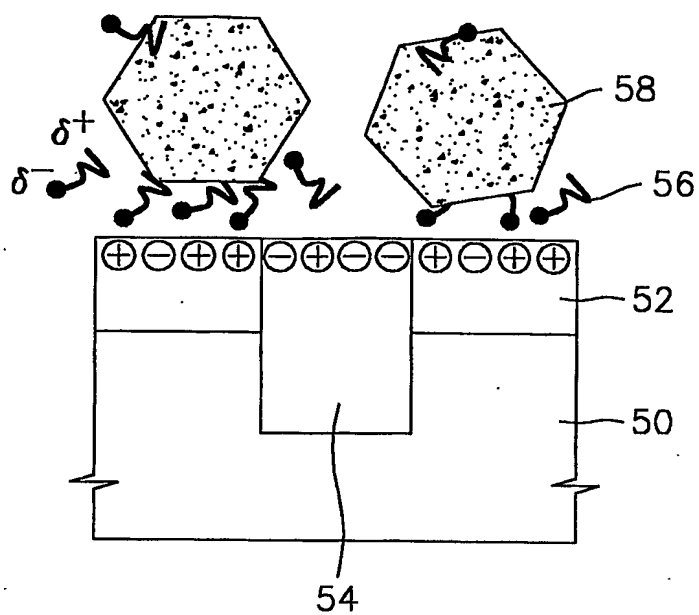


図 9 A

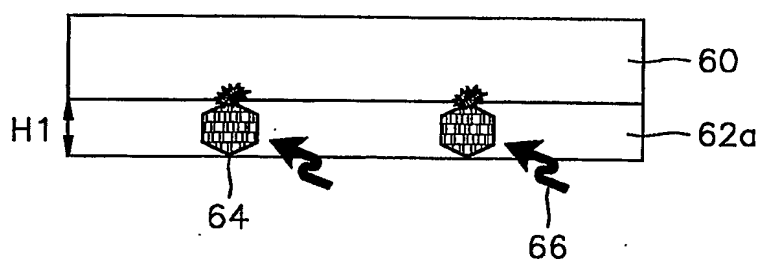
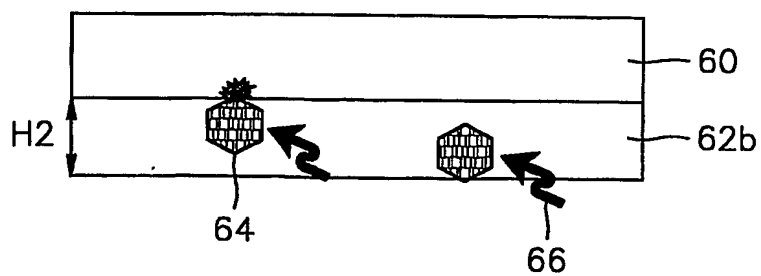


図 9 B



5/10

図 10 A

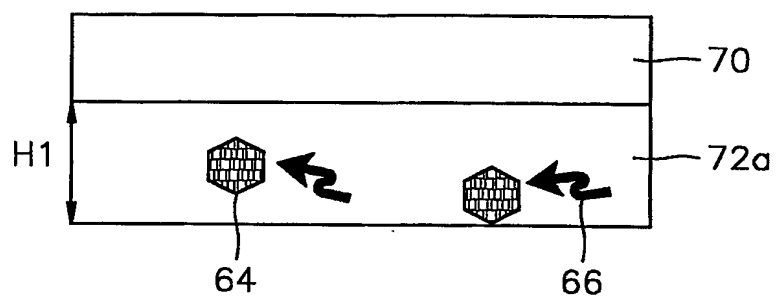
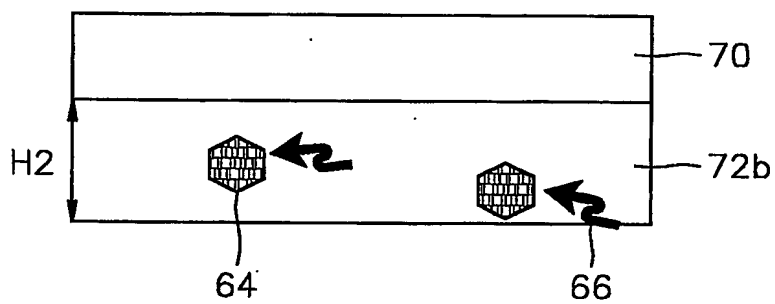


図 10 B



6/10

BEST AVAILABLE COPY

図 1 1 A



スラリーA

図 1 1 B



スラリーB

図 1 2 A



スラリーA

図 1 2 B



スラリーB

7/10

図 1 3

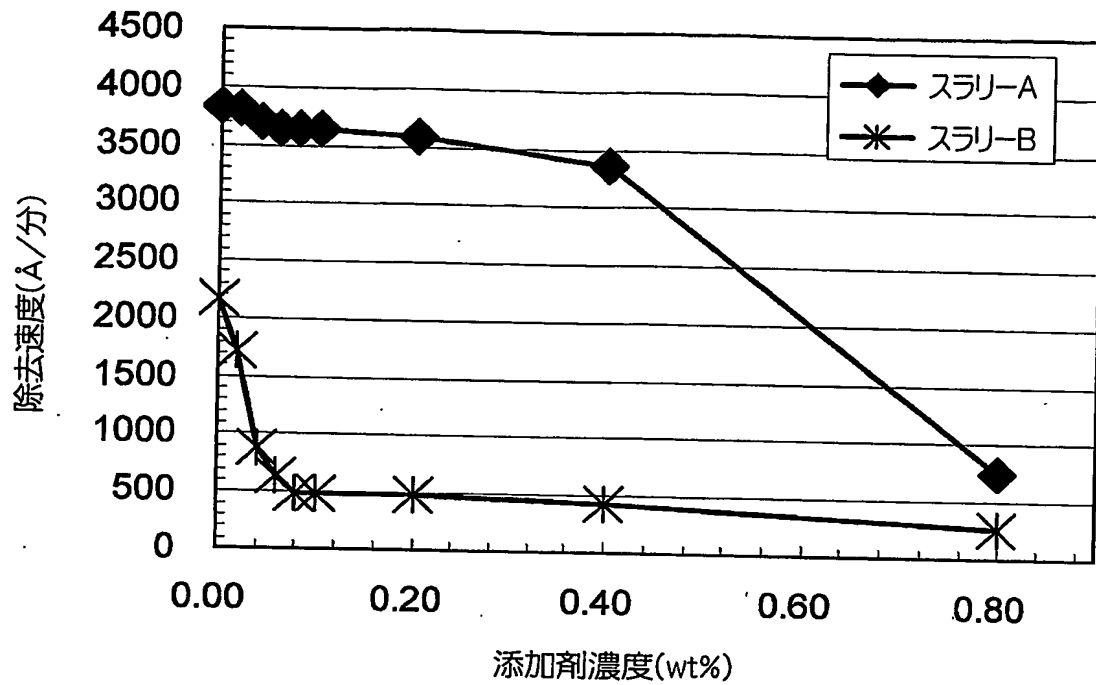
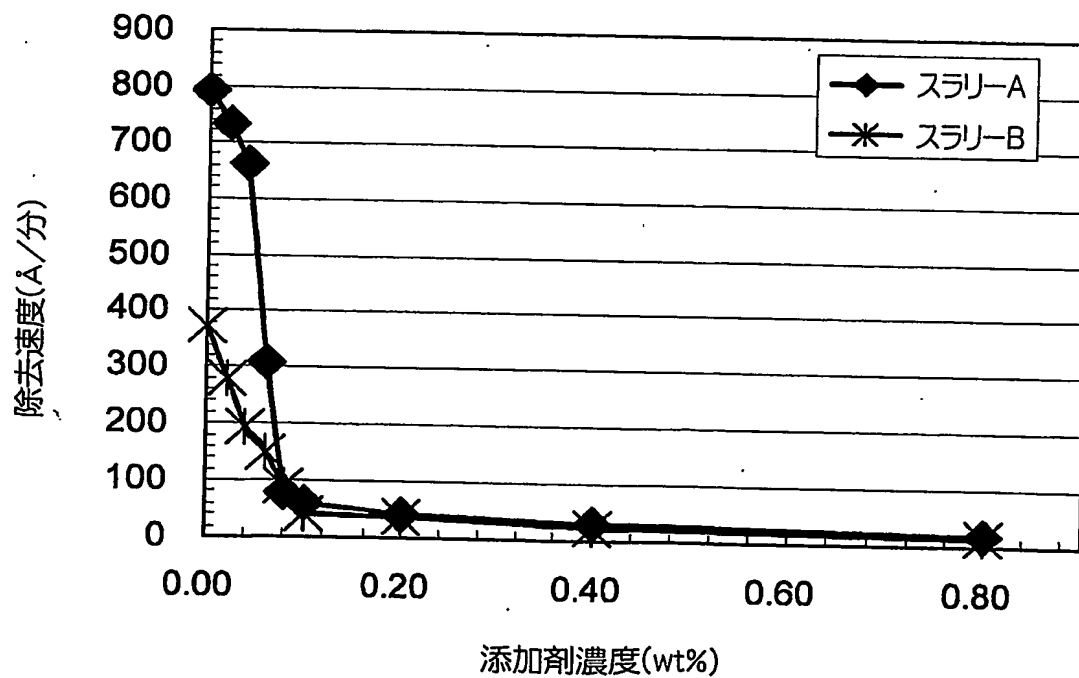


図 1 4



8/10

図 1 5

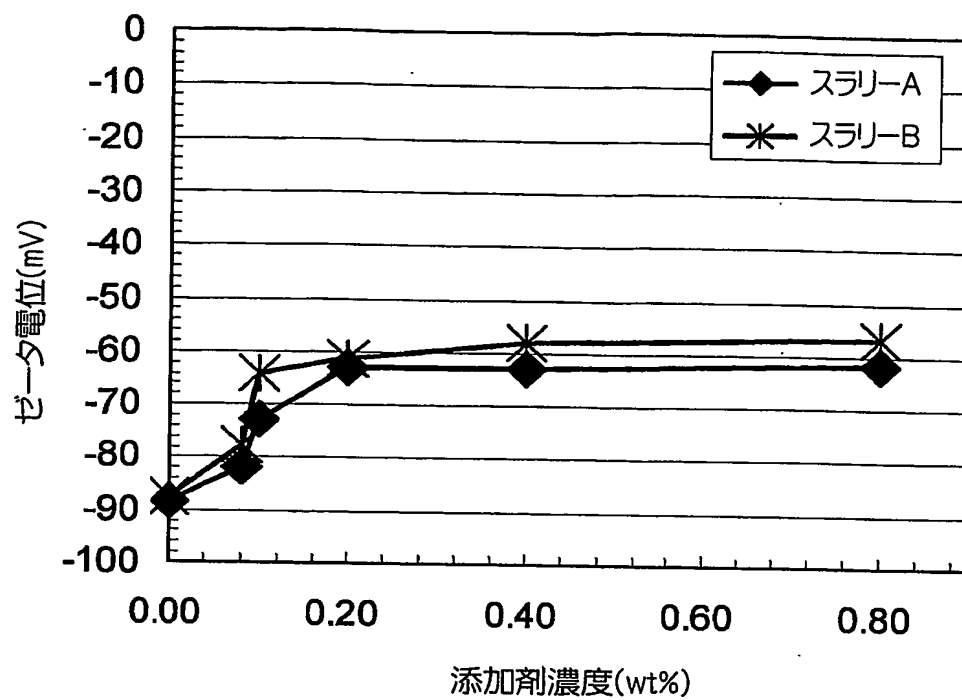
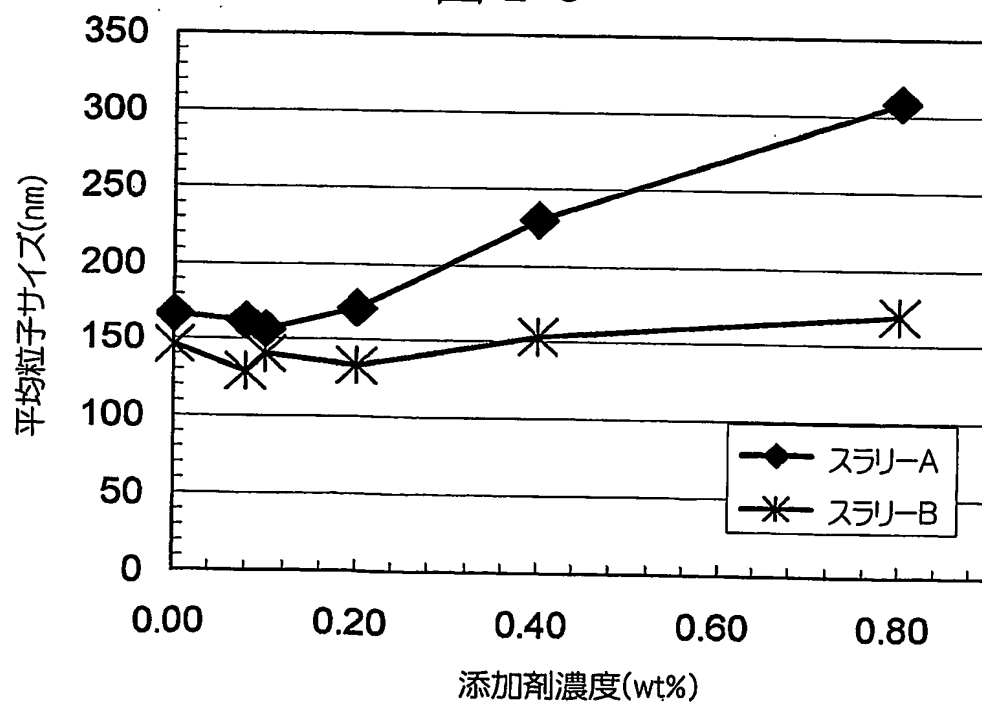


図 1 6



9/10

図 1 7

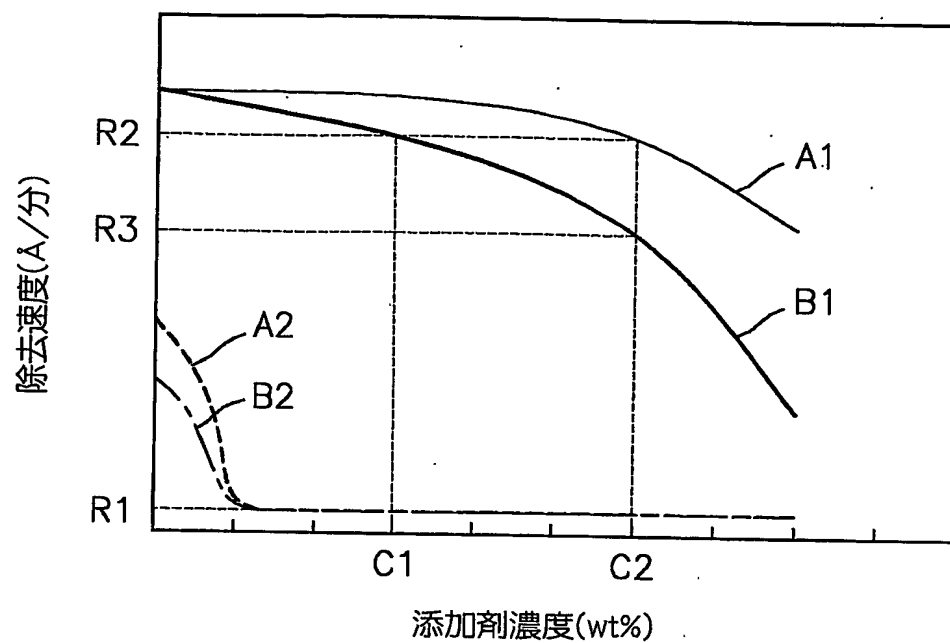
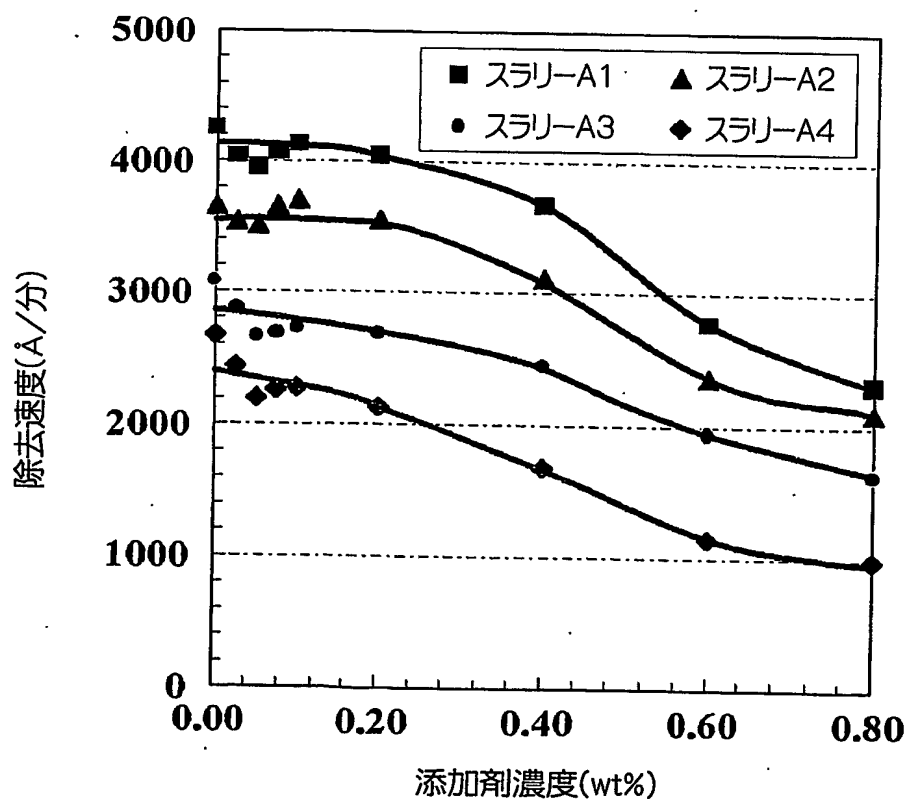


図 1 8



10/10

図 19

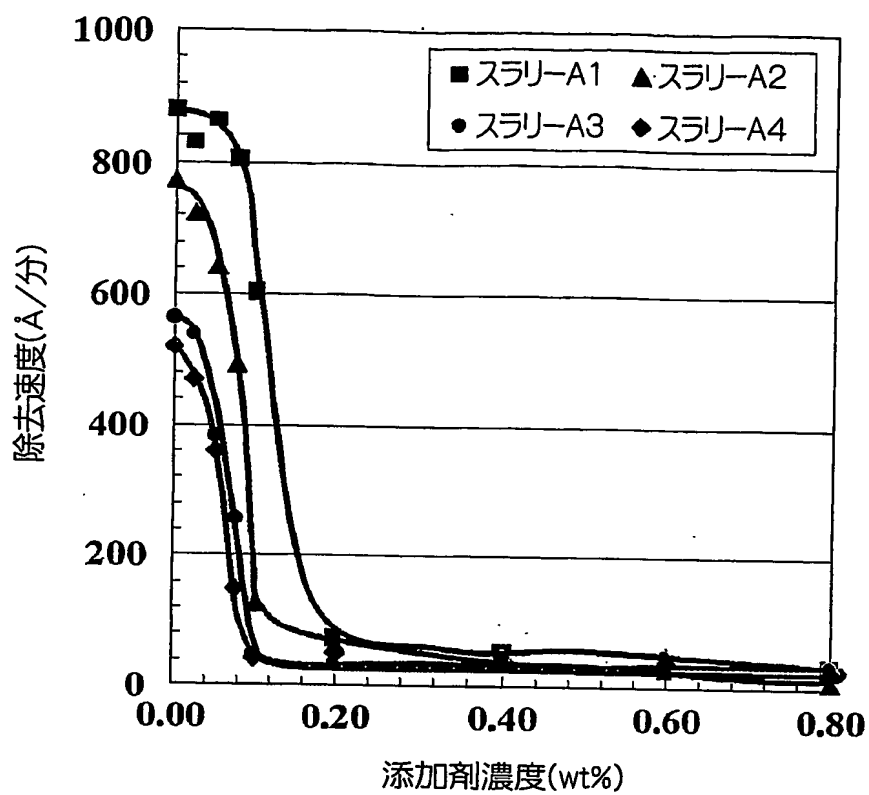
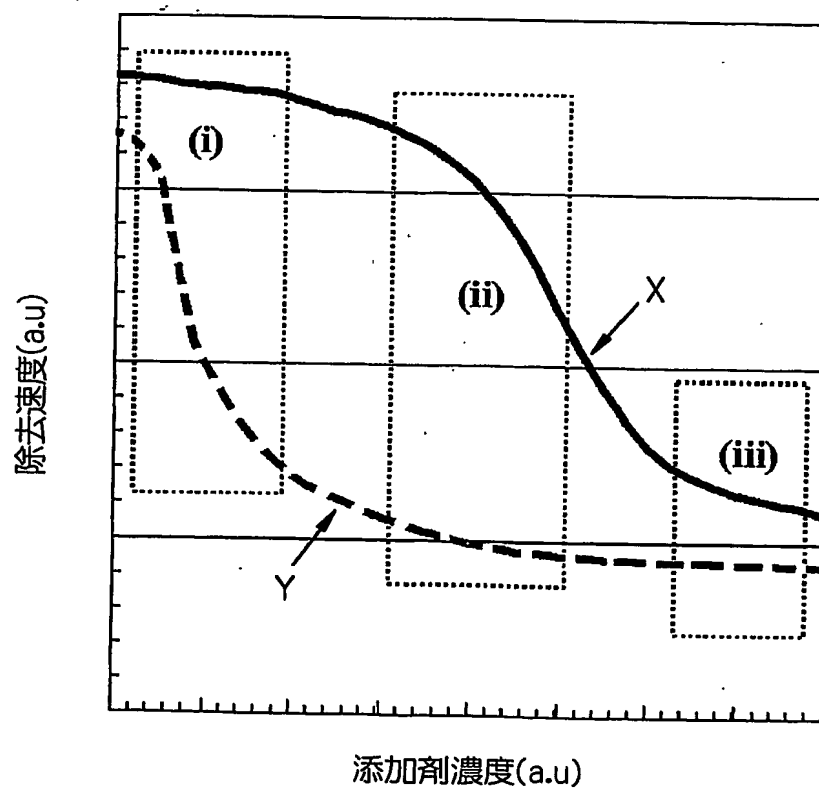


図 20



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1061111 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA), 20 December, 2000 (20.12.00), Par. Nos. [0028] to [0041]; page 7 & WO 99/43761 A1 page 7, line 11 to page 10, line 3; page 12; table 1	1-17
X	EP 1148538 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 24 October, 2001 (24.10.01), Claims 1 to 3; pages 9 to 10 & WO 00/39843 A1 Claims 1 to 3; page 15; table 1	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2004 (02.04.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16813

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/80296 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA), 25 October, 2001 (25.10.01), Page 3, line 23 to page 4, line 4; page 5, lines 4 to 6; page 10, lines 20 to 22 & EP 1274123 A1 Par. Nos. [0015], [0020], [0045]	1-17
A	JP 2002-151448 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 May, 2002 (24.05.02), Claim 7 (Family: none)	3,9,15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1061111 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 2 000. 12. 20, [0028] - [0041], 第7頁 & WO 99/43761 A1, 第7頁第11行-第10頁第 3行, 第12頁表1	1-17
X	EP 1148538 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 2 001. 10. 24, Claims 1-3, 第9-10頁 & WO 00/39843 A1, 請求の範囲1-3, 第15頁 表1	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.2004

国際調査報告の発送日

13.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

紀本 孝

3P

8815

電話番号 03-3581-1101 内線 3363

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/80296 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 2001. 1 0. 25, 第3頁第23行-第4頁第4行, 第5頁第4-6行, 第 10頁第20-22行 & EP 1274123 A1, [00 15], [0020], [0045]	1-17
A	JP 2002-151448 A (日立化成工業株式会社) 20 02. 05. 24, 請求項7 (ファミリーなし)	3, 9, 15